



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Kouji FUNAKI, et al.

Appln. No.: 10/024,015

Group Art Unit: 1742

Confirmation No.: 4340

Examiner: Unassigned

Filed: December 21, 2001

For: **SILICON NITRIDE SINTERED MATERIAL AND PRODUCTION PROCESS
THEREOF**

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Abraham J. Rosner
Registration No. 33,276

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japanese Patent Application No. 2000-402257

Date: April 1, 2002



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-402257

出 願 人

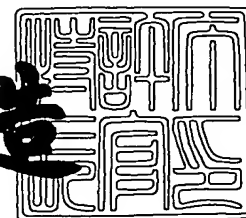
Applicant(s):

日本特殊陶業株式会社

2001年 6月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3059590

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2064

【提出日】 平成12年12月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 35/584

【発明者】

【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 舟木 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 松原 桂

【発明者】

【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 渡辺 洋紀

【発明者】

【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 伊藤 正也

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094190

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 清路

【電話番号】 052-682-8361

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019471

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712311

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化珪素質焼結体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化珪素成分 1 0 0 質量％に対し、平均粒径が 1 μ m 以下の炭化珪素を 1 質量％以上 4 質量％未満分散含有してなり、且つ室温から 1 0 0 0 $^{\circ}$ C までの熱膨張係数が 3 . 7 p p m / $^{\circ}$ C 以上であることを特徴とする窒化珪素質焼結体。

【請求項 2】 上記窒化珪素成分中、希土類元素を酸化物換算で 1 5 ~ 2 5 質量％、C r を酸化物換算で 5 ~ 1 0 質量％含有する請求項 1 記載の窒化珪素質焼結体。

【請求項 3】 上記焼結体中の粒界に結晶相が存在する請求項 2 記載の窒化珪素質焼結体。

【請求項 4】 窒化珪素成分 1 0 0 質量％に対し、平均粒径が 1 μ m 以下の炭化珪素を 1 質量％以上 4 質量％未満添加した原料粉末混合物を焼成することを特徴とする窒化珪素質焼結体の製造方法。

【請求項 5】 窒化珪素成分 1 0 0 質量％に対し、平均粒径が 1 μ m 以下の炭化珪素を 1 質量％以上 4 質量％未満添加した原料粉末混合物を焼成し、粒界に結晶相を析出させることを特徴とする窒化珪素質焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化珪素質焼結体及びその製造方法に関し、更に詳しくは、熱膨張係数が大きく、且つ優れた絶縁性がそのまま維持され、セラミックグロープラグの基体材料等の絶縁性材料等として好適な高耐熱性を有する窒化珪素質焼結体及びその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

窒化珪素質焼結体は、機械的特性、耐熱性及び耐食性等に優れているため、従来より、抵抗発熱体を埋設したセラミックヒーター等の絶縁体材料として使用さ

れている。このようなセラミックヒーター等の絶縁体材料として用いる場合、窒化珪素質焼結体は高絶縁性であることが求められる。また、窒化珪素質焼結体を絶縁体材料として用いた場合、抵抗発熱体として一般に用いられているタングステン、炭化タングステン及び珪化モリブデン等は、窒化珪素よりも熱膨張係数が大きいことから、加熱時又は発熱時に熱膨張差に起因して絶縁体に亀裂を生ずる等の問題がある。かかる亀裂の発生を防止するためには、絶縁体材料の熱膨張係数を抵抗発熱体の熱膨張係数と同程度まで大きくする必要がある。よって、セラミックヒーター等の絶縁体材料等として用いる場合、窒化珪素質焼結体の性質として、高絶縁性であると共に、熱膨張係数が大きいことが求められる。

【0003】

そして、絶縁体材料の熱膨張係数を大きくするために、従来より、窒化珪素より熱膨張係数の大きい希土類元素化合物（酸化物等）や金属系化合物（炭化物、窒化物及び珪化物等）等の粒子を高熱膨張化合物として、窒化珪素質焼結体の原料粉末に添加し分散させることが行われている。このような高熱膨張化合物は、一般に、体積比で数%～30%程度が窒化珪素質焼結体に配合されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記高熱膨張化合物である希土類元素化合物や金属系化合物は、大きな熱膨張係数を有する反面、高い導電性を有していることから、焼結体に添加した場合、焼結体の絶縁性を低下させるという問題がある。特に、焼結性及び強度の低下を抑えるため、高熱膨張化合物を多量に添加し分散させた場合、高熱膨張化合物は窒化珪素粒子の粒界に連続的に存在することが多く、その結果、焼結体の絶縁性を大幅に低下させる要因となる。この絶縁性の低下を抑えるため、窒化珪素原料あるいは焼結助剤の組成及び粒径等について様々な検討がなされているが、絶縁性を維持しつつ、熱膨張係数の大きい窒化珪素質焼結体を得ることは未だ容易ではない。

【0005】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、熱膨張係数が大きく、且つ優れた絶縁性がそのまま維持され、セラミックグローブラグの基体材料等の絶縁性

材料等として好適な高耐熱性を有する窒化珪素質焼結体及びその製造方法に関する。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、窒化珪素質焼結体中の各種成分と絶縁性及び熱膨張係数との関係について検討した結果、原料粉末に特定の粒径を有する炭化珪素を所定量添加することにより、優れた絶縁性がそのまま維持されると共に、熱膨張係数を大きくすることができることを見出して本発明を完成するに至った。

【0007】

本発明の窒化珪素質焼結体は、窒化珪素成分100質量%に対し、平均粒径が1 μ m以下の炭化珪素を1質量%以上4質量%未満分散含有してなり、且つ室温から1000℃までの熱膨張係数が3.7ppm/℃以上であることを特徴とする。

【0008】

本発明における上記「窒化珪素成分」は、窒化珪素質焼結体を構成する成分のうち、炭化珪素成分を除いたもので、窒化珪素を主成分とするものであれば、その他の成分を含んでいてもよく、また、各成分の含有量については特に限定はない。その他の成分として、例えば、希土類元素(Eu、Sm、Y、Sc、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Er及びYb等)やCr等が挙げられる。また、希土類元素及びCrを含む場合、その含有量としては、上記窒化珪素成分中、希土類元素を酸化物換算で15～25質量%、好ましくは16～24質量%、更に好ましくは17～23質量%とし、Crを酸化物換算で5～10質量%、好ましくは6～10質量%、更に好ましくは7～10質量%とすることができる。かかる範囲とすることにより、高温下での機械特性を向上させることが可能であることから好ましい。尚、希土類元素の酸化物換算量とは、窒化珪素成分中の希土類元素を R_2O_3 (R：希土類元素)に換算した量を表し、Crの酸化物換算量とは、窒化珪素成分中のCrを Cr_2O_3 に換算した量を表す。

【0009】

本発明において、上記「炭化珪素」を分散含有することにより、窒化珪素質粒

子が針状に粒成長するのを抑えることができる。これにより、絶縁物である窒化珪素粒子の比表面積が増大し、導電性を有する高熱膨張化合物の粒子が導電経路を形成するのを抑える効果が働く。その結果、得られる焼結体の熱膨張係数を大きくすると共に、絶縁性の低下を防止することができる。

【0010】

上記「炭化珪素」の量は、上記窒化珪素成分100質量%に対して、通常1質量%以上4質量%未満、好ましくは1～3質量%、更に好ましくは1.5～2.5質量%である。この炭化珪素の量が4質量%以上の場合、炭化珪素添加量の増加に伴い、炭化珪素自体の導電性により、得られる焼結体の絶縁抵抗値が低下してしまうので好ましくない。一方、炭化珪素の量が1質量%未満の場合は、窒化珪素粒子の針状化が抑制されないため、窒化珪素粒子の比表面積が減少し、高熱膨張化合物の導電パスを抑えることができず、やはり得られる焼結体の絶縁性を損なってしまうので好ましくない。

【0011】

また、上記「炭化珪素」の平均粒径は1 μ m以下、好ましくは0.7 μ m以下、更に好ましくは0.1～0.7 μ mである。平均粒径が1 μ mを超えると、窒化珪素粒子の針状化を抑制することができず、絶縁性が得られないので好ましくない。一方、平均粒径1 μ m以下の炭化珪素を用いることにより、炭化珪素の比表面積を増大させることができ、その結果、窒化珪素粒子の針状化を抑制する効果が大きくなるので好ましい。尚、上記「炭化珪素」の平均粒径については、炭化珪素粒子は焼結による粒成長を起こさないものとして、炭化した炭化珪素原料の平均粒径を用いている。

【0012】

本発明の窒化珪素質焼結体では、希土類元素を含有させることにより、粒界に結晶相を生じさせることができる。これにより、窒化珪素質焼結体の高温下での機械特性を向上させることができるので好ましい。このような結晶相としては、例えば、H相($R_{20}Si_{12}N_4O_{48}$)、J相($R_4Si_2N_2O_7$)、M相($R_2Si_3N_4O_3$)、ダイシリケート相($R_2Si_2O_7$)等の結晶相(R:希土類元素)等が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

本発明において、上記窒化珪素質焼結体の熱膨張係数は、室温から1000℃までの熱膨張係数が通常3.7ppm/℃以上、好ましくは3.75ppm/℃以上、更に好ましくは3.8ppm/℃以上である。窒化珪素質焼結体の熱膨張係数をかかる範囲とすることにより、タングステン、炭化タングステン及び珪化モリブデン等により構成される抵抗発熱体との熱膨張係数の差を小さくすることができる。その結果、セラミックグロープラグの基体材料等の絶縁性材料等として用いた場合、熱膨張係数の差に起因する亀裂の発生を防ぐことができるので好ましい。また、本発明の窒化珪素質焼結体は、熱膨張係数が大きいと共に、優れた絶縁性を奏する。具体的には、実験例に記載の方法により測定した絶縁抵抗値を10000MΩ以上とすることができる。

【 0 0 1 4 】

本発明の窒化珪素質焼結体の製造方法は、窒化珪素質成分100質量%に対し、平均粒径が1μm以下の炭化珪素を1質量%以上4質量%未満添加した原料粉末混合物を焼結することにより得られることを特徴とする。本発明の製造方法において、焼結方法、焼結条件については、焼結体を得ることができる限りは特に限定はない。焼結助剤を用いても用いなくてもよく、常圧焼結でも加圧焼結でもよい。焼結温度は通常1650～1950℃であり、窒化珪素の分解を抑制するため、通常は窒素を含む非酸化性ガス雰囲気中で焼結する。

【 0 0 1 5 】

本発明において上記「窒化珪素質成分」としては、窒化珪素か、あるいは焼成により窒化珪素となる成分を含んでいれば特に限定はなく、その他にも、焼結助剤等、他の成分を1種又は2種以上添加することができる。このような成分としては、例えば、希土類元素化合物やCr化合物を添加することができる。上記希土類元素化合物としては、希土類元素(Eu、Sm、Y、Sc、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Er及びYb等)の酸化物等が挙げられ、上記Cr化合物としては、CrSi₂、Cr₅Si₃等が挙げられる。また、原料粉末に希土類元素化合物及びCr化合物を添加する場合、その量は、上記窒化珪素質成分中、希土類元素を酸化物換算で15～25質量%、好ましくは16～24質量%、

更に好ましくは17～23質量%とし、Crを酸化物換算で5～10質量%、好ましくは6～10質量%、更に好ましくは7～10質量%とすることができる。かかる範囲とすることにより、高温下での機械特性を向上させることが可能であることから好ましい。更に、上記原料粉末混合物に希土類元素を含有させて焼結することにより、粒界に結晶相を析出させることができる。これにより、窒化珪素質焼結体の高温下での機械特性を向上させることができるので好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明する。

(1) 焼結体の調製

〔実験例1〕

原料粉末として、 Si_3N_4 粉末（平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ ）、希土類酸化物である Y_2O_3 （平均粒径 $1.0\sim 3.0\mu\text{m}$ ）、及び平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のCr化合物粉末（ $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{CrSi}_2$ ）を用い、添加する炭化珪素として、結晶構造が α の炭化珪素粉末（平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ ）を用いた。これを表1に示した組成で配合して原料混合粉末を調製した。そして、該原料混合粉末を、 Si_3N_4 製の球石を使用してエタノール中で16時間湿式混合し、次いで湯煎乾燥し、その後、窒素雰囲気下、 1800°C 、 25MPa の条件で0.5時間かけてホットプレスで焼成し、 $45\times 45\times 5\text{mm}$ の焼結体No. 1～15を得た。

【0017】

そして、得られた焼結体No. 1～15について、熱膨張係数及び絶縁抵抗値を調べた。その結果を以下の表1に示す。表1において、無印の試料No. は、本発明の範囲の実施例であり、※印の試料No. は本発明の範囲外の比較例である。ここで、熱膨張係数（ $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ）は、上記焼結体No. 1～15を $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 15\text{mm}$ の形状の試験片に加工し、室温～ 1000°C 、窒素雰囲気下の条件で試験片の長さを測定し、以下の式により求めた。また、絶縁抵抗値（ $\text{M}\Omega$ ）は、上記焼結体No. 1～15を $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 17\text{mm}$ の形状の試験片に加工し、測定装置として東亜電波工業株式会社製超絶縁計「SM-8205」を用いて、室温にてこの試験片の両端をワニ口クリップ端子により挟み、100

0 V の電圧を 1 分間チャージした後、抵抗値を測定することにより求めた。

$$D = - \{ (A - B) / [C \times (1000 - 30)] \} + 8.45 \times 10^{-6}$$

A : 1000℃における標準試料長さ (mm)

B : 1000℃における測定試料長さ (mm)

C : 30℃における測定試料長さ (mm)

D : 熱膨張係数

【0018】

【表 1】

表 1

試料No.	窒化珪素 (wt%)	希土類酸化物 (wt%)	Cr化合物 (wt%)	炭化珪素 (wt%)	熱膨張 (ppm/℃)	絶縁抵抗 ($\times 10^3 M\Omega$)
*1	80	15	5	0	3.7	8
2	80	15	5	1	3.7	20
3	80	15	5	2	3.7	100
4	80	15	5	3	3.7	25
*5	80	15	5	4	3.7	9
*6	75	15	10	0	3.9	7
7	75	15	10	1	3.9	14
8	75	15	10	2	3.9	70
9	75	15	10	3	3.9	21
*10	75	15	10	4	3.9	7
*11	65	25	10	0	4.1	5
12	65	25	10	1	4.1	11
13	65	25	10	2	4.1	50
14	65	25	10	3	4.1	20
*15	65	25	10	4	4.1	6

【0019】

〔実験例 2〕

Si₃N₄粉末（平均粒径0.7 μm）75質量％に、希土類酸化物であるY₂O₃（平均粒径1.0～3.0 μm）を15質量％、平均粒径1.0 μmのCr化合物粉末（Cr₂O₃及びCrSi₂）を10質量％添加して原料粉末とし、これに結晶構造がαの炭化珪素粉末（平均粒径0.1～3.0 μm）を原料粉末100質量％に対して2質量％配合し、原料混合粉末を調製した。そして、該原料混合粉末を、Si₃N₄製の球石を使用してエタノール中で16時間湿式混合し、

次いで湯煎乾燥し、その後、窒素雰囲気下、1800℃、25MPaの条件で0.5時間かけてホットプレスで焼成し、45×45×5mmの焼結体No. 16～20を得た。そして、得られた焼結体No. 16～20について、熱膨張係数及び絶縁抵抗値を調べた。その結果を以下の表2に示す。尚、表2において、No. 16～18は、本発明の範囲内であり、No. 19及び20は本発明の範囲外である。また、熱膨張係数(ppm/℃)及び絶縁抵抗値(MΩ)の測定方法は、上記(1)の実験例1と同じである。

【0020】

【表2】

表 2

試料No.	窒化珪素 (wt%)	希土類酸化物 (wt%)	Cr化合物 (wt%)	炭化珪素 (wt%)	炭化珪素 (μm)	熱膨張 (ppm/℃)	絶縁抵抗 (×10 ³ MΩ)
16	75	15	10	2	0.1	3.9	1000
17	75	15	10	2	0.6	3.9	300
18	75	15	10	2	1.0	3.9	70
*19	75	15	10	2	1.2	3.9	9
*20	75	15	10	2	3.0	3.9	2

【0021】

【実験例3】

上記表1及び表2のNo. 1～20の組成を用いて、それぞれ10本のグロープラグ素子を製作し、通電サイクル試験を行った。通電サイクル試験は、グロープラグに電源を取り付け、通電1分間で飽和温度1400℃に昇温した後、1分間通電を断つのを1サイクルとして、最大10000サイクルまで通電サイクル試験を行った。この通電サイクル試験の結果を表3に示す。表3において、10本の素子で不具合が生じなかったものは○、基体材料の絶縁抵抗不足により1本でも不具合を生じた素子は△、10本全ての素子において、基体材料の絶縁抵抗不足により不具合を生じた素子は×とした。

【0022】

【表 3】

表 3

試料No.	絶縁抵抗 ($\times 10^3 M\Omega$)	通電 サイクル	試料No.	抗折強度 ($\times 10^3 M\Omega$)	通電 サイクル
*1	8	Δ	*11	5	\times
2	20	\bigcirc	12	11	\bigcirc
3	100	\bigcirc	13	50	\bigcirc
4	25	\bigcirc	14	20	\bigcirc
*5	9	Δ	*15	6	Δ
*6	7	Δ	16	1000	\bigcirc
7	14	\bigcirc	17	300	\bigcirc
8	70	\bigcirc	18	70	\bigcirc
9	21	\bigcirc	*19	9	Δ
*10	7	Δ	*20	2	\times

【0 0 2 3】

(3) 実験例の効果

表 1 に示すように、炭化珪素の含有量を変化させた実験例 1 より、炭化珪素を含まない No. 1、6 及び 11 並びに炭化珪素の分散含有量が 4 質量%の 5、10 及び 15 の各焼結体では、絶縁抵抗が 5000～8000 M Ω である。これに対して、炭化珪素の添加量が 1～3 質量%の No. 2～4、7～9 及び 12～14 の焼結体では、絶縁抵抗が 11000～100000 M Ω と高い値を示している。この結果より、炭化珪素の添加量を 1 質量%以上 4 質量%未満とすることにより、焼結体の熱膨張係数を大きくすると共に、絶縁性を高めることができることが判る。

【0 0 2 4】

また、表 2 に示すように、分散含有する炭化珪素の平均粒径を変化させた実験例 2 より、炭化珪素の平均粒径が 1.2 μm の No. 19 及び 3.0 μm の No. 20 の各焼結体では、絶縁抵抗が 2000 及び 9000 M Ω である。これに対して、炭化珪素の平均粒径を 1.0 μm 以下とした No. 16～18 の各焼結体では、絶縁抵抗が 70000～100000 M Ω と高い値を示している。この結果より、炭化珪素の平均粒径を 1.0 μm 以下とすることにより、焼結体の熱膨張係数を大きくすると共に、絶縁性を高めることができることが判る。

【0025】

更に、表3に示すように、上記表1及び表2のNo. 1～20の組成を用いて調製したグロープラグについて通電サイクル試験を行った結果、本発明の範囲であるNo. 2～4、7～9、12～14及び16～18の各焼結体では、全く不具合が生じなかったのに対し、本発明の範囲外であるNo. 1、5、6、10、11、15、19及び20の各焼結体では、いずれも通電サイクル試験において不具合が生じている。この結果より、本発明の範囲である焼結体は、通電サイクル性能に優れた耐久性を示しているのに対して、本発明の範囲外の焼結体では、基体材料の絶縁不足により耐久性が低いことが判る。

【0026】

尚、本発明においては、前記具体的実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて種々変更した実施例とすることができる。

【0027】

【発明の効果】

本発明の窒化珪素質焼結体によれば、窒化珪素成分100質量%に対し、平均粒径が1 μ m以下の炭化珪素を1質量%以上4質量%未満分散含有することにより、絶縁性を維持しつつ、熱膨張係数を大きくすることができる。また、窒化珪素成分中、希土類元素を酸化物換算で15～25質量%、Crを酸化物換算で5～10質量%含有するものとしたり、焼結体の粒界に結晶相を析出させることにより、絶縁性を維持し、熱膨張係数を大きくすると共に、高温下での機械特性を向上させることができる。よって、本発明の窒化珪素質焼結体は、セラミックグロープラグの基体材料等として好適に利用することができる。また、本発明の窒化珪素質焼結体の製造方法によれば、上記特性を有する窒化珪素質焼結体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱膨張係数が大きく、優れた絶縁性がそのまま維持され、絶縁性材料等として好適な窒化珪素質焼結体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の窒化珪素質焼結体は、窒化珪素成分 1 0 0 質量%に対し、平均粒径が 1 μ m以下の炭化珪素を 1 質量%以上 4 質量%未満分散含有してなり、上記窒化珪素成分中、希土類元素を酸化物換算で 1 5 ~ 2 5 質量%、Cr を酸化物換算で 5 ~ 1 0 質量%含有し、焼結体中の粒界に結晶相が存在し、且つ室温から 1 0 0 0 $^{\circ}$ Cまでの熱膨張係数が 3 . 7 p p m / $^{\circ}$ C以上であることを特徴とする。かかる構成により、絶縁物である窒化珪素粒子の針状化が抑えて窒化珪素粒子の比表面積を増大させ、高熱膨張化合物の導電パスを抑え、得られる焼結体の熱膨張係数を大きくすると共に、絶縁性の低下を防止することができるので、セラミックグロープラグの基体材料等として好適に利用できる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004547]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

氏 名 日本特殊陶業株式会社